

非金属矿物材料在环境保护中的应用

梁 凯

(韶关学院环境工程系, 广东 韶关 512005)

摘 要 介绍了膨润土、沸石、硅藻土、海泡石、凹凸棒石等非金属矿物材料的结构和性质, 对其在环境保护领域的应用现状进行了综述. 提出应加强非金属矿物基础研究和应用研究, 并加强开发生产非金属矿物环境材料.

关键词 非金属矿物 环境材料 环境保护

APPLICATION OF NONMETALLIC MATERIALS IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

LIANG Kai

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, Guangdong Province, China)

Abstract : The structures and natures of the nonmetallic mineral materials of bentonite, zeolite, diatomaceous earth, sepiolite and attapulgite are introduced. Their application situation in the environmental protection is summarized. It is suggested to strengthen the basic and practical researches on nonmetallic minerals and develop the production of nonmetallic materials for purpose of environmental protection.

Key words : nonmetallic mineral; environmental protection; environmental materials

0 引言

现代工业的高速发展和城市化的加快在创造了前所未有的物质财富和精神财富的同时, 由于对环境与发展的关系处理不当, 过度地、不合理地开发利用自然资源, 造成了全球性的生态破坏和环境污染. 因此, 防治污染、保护环境已成为当务之急. 20 世纪 90 年代初, 针对人类社会经济活动日益受到资源环境的严重制约, 首次提出了“环境材料”的概念. 环境材料是指那些对资源和能源消耗最少, 对生态环境影响最小, 再生循环利用率最高或可分解使用的, 具有优异使用性能和特别优异的环境协调性的材料, 以及那些直接具有净化环境, 修复环境能力的材料. 环境材料倡导绿色材料技术, 而天然矿物是一类资源丰富、价格低廉、与环境协调性最佳的材料. 一些天然矿物还具有净化环境和修复环境的功能, 是理想的环境材料. 因此, 非金属矿物环境材料可以定义为由非金属矿物

及其改性产物组成的与生态环境具有良好协调性或直接具有防治污染和修复环境功能的一类矿物材料^[1].

目前, 自然界已发现的非金属矿种类达 1500 多种, 已被开发的仅 200 多种. 在我国已发现的矿种达 171 种, 非金属矿产 95 种, 应用于环保领域的有近 50 种, 其中有天然非金属矿产品, 也有非金属矿深加工产品和制品^[2]. 与其他环境材料相比, 非金属矿物在环保领域中的应用具有以下 4 个特点: (1) 应用范围广, 除了“三废”处理外, 还适用于高科技发展产生的新污染, 如各种射线辐射、电磁场、低频噪声等; (2) 非金属矿是自然、天然无机矿产, 具有与天然环境的共生性和协调性, 既能治理污染, 又能恢复环境, 回归自然; (3) 绝大部分非金属矿在环保中的应用都能循环利用, 不产生二次污染, 治污成本低; (4) 非金属矿具有天然自净化功能, 在一般性环保技术不能解决的非点源区域性污染问题方面能发挥独特的作用, 即非金属矿环境属性

收稿日期 2011-09-30 修回日期 2011-11-06 编辑 李兰英

基金项目 浙江省自然科学基金(Y406094 和 Y4080209)和浙江省科技计划项目(2007F70039)资助.

作者简介 梁凯(1968—) 男, 博士, 讲师, 通信地址 韶关市武江区沙洲尾鸿泰花园 E1-1002 房, E-mail//liangkair12345@163.com

的地质技术特性,这是物理化学、生物治污方法所不能比拟的.因此,研究与开发“资源型”环保矿物材料有着广阔的发展前景,既可扩大矿物资源的综合利用,又可大幅度地降低环境污染治理成本,产生明显的经济效益和社会效益^[3-5].

1 非金属矿物在环境保护领域的应用

许多非金属矿物均可以用于生产环保型材料.如:

(1)利用沸石、凹凸棒石和海绵石强的吸附能力和离子交换能力,处理工业废水、生活污水、污泥及被污染的室内空气;(2)利用硅藻土、膨胀珍珠岩、蛭石矿物的多孔、大比表面积和强吸附能力,过滤澄清饮料;(3)利用电气石和伊利石吸收射线,净化空气;(4)利用膨润土、沸石和硅藻土改良土壤等.目前环保领域需求量比较大的非金属矿产品主要是膨润土、沸石、硅藻土、海绵石和凹凸棒石等.

(1)膨润土

膨润土是我国应用较为广泛的工业矿物,是一种主要由蒙脱石矿物组成的黏土岩.而蒙脱石是一种具膨胀性能、呈层状结构的含有少量碱和碱土金属的含水铝硅酸盐矿物,由2个硅氧四面体层中间夹1个铝(镁)氧(氢氧)八面体层组成,属于2:1型的3层黏土矿物.其组成为 $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,在黏土矿物形成过程中常会发生同晶替代作用,晶体结构层间存在过剩负电荷,能以静电吸附阳离子保持电中性,表现出较强的吸附性.此外,膨润土具有很大的表面积,使其具有巨大的吸附能力.随着膨润土使用范围的不断扩大,国内外近年来已开展了利用膨润土处理废水的各类研究,特别是应用于富营养化水体净化处理的研究更是受到人们的格外关注.而我国天然膨润土资源丰富,因此开发膨润土和改性膨润土水处理剂具有广泛的应用前景^[6].

对于有机污染物来讲,有机膨润土较其他膨润土具有更强的吸附能力.国外用季铵盐改性黏土去除水溶液中马拉硫磷和丁草胺,其中溴化十四烷基三甲基铵改性膨润土的效果最好,对两种农药的去除率分别为91.5%和73.25%^[7].改性膨润土吸附处理是一种很有发展前景的除磷新方法.胡巧开等^[8]探讨了经 Al^{3+} 改性的膨润土对含磷废水的吸附性能.结果表明,含浓度1.0% Al^{3+} 的改性膨润土对磷有较强的吸附去除作用.当 Al^{3+} 改性膨润土的用量为5 g/L时,对13 mg/L含磷废水的吸附量达 23.4×10^{-3} (质量分数).对含磷量小于11 mg/L的废水,去除率大于95.5%,废水中剩余的

磷含量小于0.5 mg/L,达到我国废水综合排放I级标准.吸附处理含磷废水后的膨润土,还可以作为农用肥料,既能为农作物提供磷肥,又能改良土壤,实现了估计废弃物和磷的循环利用.

(2)沸石

沸石是沸石族矿物的总称,是一簇多孔含水的碱或碱土金属架状结构铝硅酸盐矿物,并且是当今世界各国十分重视的新兴矿产资源.目前世界上已发现的天然沸石达43种,常见的有丝光沸石、斜发沸石、钠沸石等^[9].沸石具有由 $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ 四面体组成的开放式结构,其空间网架结构中充满了空腔与孔道,具有较大的开放性和巨大的内表面积($400 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$),且沸石构架上的平衡阳离子与构架结合得不紧密,极易与水溶液中的阳离子发生交换作用.因而具有良好的选择吸附、离子交换及催化等性能,已成为具有重要地位的环境工程材料之一.美国、日本都已建造了一定规模的天然沸石污水处理厂.我国在沸石用于饮用水净化及工业污水处理方面取得了很多成果.以煤矸石、高岭土、膨润土等为主要原料生产人工合成沸石,用来代替传统洗涤剂中的助洗剂三聚磷酸钠,可大大减少洗涤废水中残余磷对生态环境的污染.这是世界洗涤剂产业发展的趋势,应进一步加强研究和推广^[10].

为进一步提高天然沸石的吸附、离子交换等性能,必须对天然沸石进行改性或改型处理.天然沸石的改型主要是改变沸石中阳离子类型,以提高其离子交换、吸附等性能.孔宪清^[11]用40~60目天然斜发沸石,用2%的NaOH溶液活化,用5%的硫酸铝或10%左右的明矾溶液进行改型,制成除氟剂,对朝阳地区高氟水进行处理,达到国家饮用水标准.天然沸石经过改性,可以明显提高其孔隙率及表面活性,提高吸附性能、离子交换性能及交换量等,从而提高其使用价值.改性沸石包括范围很广,从经简单的离子交换处理直到结构完全崩塌而得到的产品都属改性沸石范围.对沸石的改性处理的报道很多,然而,常见的天然沸石改性方法包括结构改性、内孔结构改性和沸石晶体表面改性三大类.徐传云等^[12]研究了天然丝光沸石经活化改性脱除生活污水中的氨氮.结果表明,随沸石粒径的减小,去除效果增强.采用800℃焙烧后再用中性盐改性的方法,沸石的 NH_4^+ 交换量最大,可达 2.26×10^{-3} (质量分数).

沸石处理废水有以下优点:①储量丰富,价廉易得;②制备方法简单;③可去除水中无机的和有机的污染物;④具有较高的化学和生物稳定性;⑤容易再生.

总之,沸石是一种廉价的环保节能产品.生物沸石脱氮技术^[13]是近年来引起人们重视的一种生物物化相结合实现废水脱氮氮的新技术.这一技术就是把沸石对铵根离子的选择性吸附能力和生物硝化反硝化结合起来,加强生物脱氮系统的性能和效率.

(3) 硅藻土

硅藻土是海洋或湖泊中生长的硅藻类的残骸在水底沉积,经自然作用而逐渐形成的一种非金属矿物.其主要成分为非晶质的 SiO_2 ,还有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 及一定的有机质.硅藻土具有独特的孔结构,孔隙率高,质量轻,比表面积大,且具有一定的吸附性.此外,硅藻土表面为大量的硅羟基所覆盖,并有氢键存在.这些-OH基团是使硅藻土具有表面活性、吸附性以及酸性的根本原因^[14].硅藻土所具有的强大的吸附性使得其在污水处理过程中不但能去除颗粒态和胶体态的污染物质,而且能有效地去除色度和以溶解态存在的磷和金属离子等.但由于我国硅藻土的品位普遍较低,其中硅藻含量偏低,而杂质含量较高,其应用领域受到限制.为了提高硅藻土污水处理的效果,需对硅藻土原土进行提纯、活化、扩容和改性等处理.蒋小红等^[15]分析了改性硅藻土处理城市废水的技术原理,指出改性硅藻土相对于一般的铝盐、铁盐等污水处理剂,具有效果稳定、二次污染少、可回收利用空间大、价格低廉等优点,提出了该技术的常规和改进的工艺流程,从理论上说明该技术的可行性.在硅藻精土中加入适量的传统的铝盐、铁盐絮凝剂、无机高分子絮凝剂及有机高分子絮凝剂、混凝剂中的一种或几种复合而成的改性产物,对城市废水进行生产性试验,结果表明,该技术对 COD_Cr 和 BOD_5 去除率分别达到70%和73%左右,对SS和TP的去除率分别大于94%和92%,从而进一步验证了该技术的可行性.

随着近年来我国在硅藻土提纯方法和提纯技术方面的发展,生产硅藻精土的成本大为降低,从而拓宽了其应用领域.将硅藻土应用到废水处理领域,不但为我国丰富的硅藻土资源开辟了一个广阔的新市场,也有利于缓解我国目前污染治理方面所面临的“二次污染”问题,且因为硅藻土是一种天然矿物,硅藻土污泥的回收利用空间大,且稳定性好,经适当的处理可回用到农业、废水处理或建材等领域.但因改性硅藻土废水处理技术还是一项较新的技术,各方面还不完善,还需加强理论和实际工程应用上的进一步研究和探索.

(4) 海泡石

海泡石是一种多孔状富镁硅酸盐黏土矿物,具有

纤维状形态,并伴有与纤维晶轴方向平行延伸的微晶通道,水和其他一些尺寸适合的吸附质能进入海泡石结构内部而不使其膨胀.海泡石价格低廉,来源广泛,经活化后制得的吸附剂具有高效、可再生的优点,是一种很有前途的环境材料.采用热酸活化方式对其进行处理,可以改变海泡石的结构和空隙率,并改变其表面活性.酸改性后的海泡石加热后,在pH为8.2、固液比为0.05的条件下处理2小时,对 CO_3^{2-} 有很好的吸附作用^[16].

海泡石同时存在着位于硅酸盐“外表面”的硅烷醇基团形成的中性吸附位和用低价金属离子替代 Si^{4+} 形成的负电吸附位,这两种位置在海泡石上的分布使得它对中性有机分子或有机阳离子有很强的吸附能力.海泡石不仅可用来吸附有机阳离子,近年来也有人尝试用它来吸附有机阴离子,并取得了很好的效果.Orhan Ozdemir等人^[17]用典型季铵表面活性剂十六碳烷基三甲铵对海泡石改性,用改性海泡石对黄、黑、红3种含阴离子磺酸基染料进行吸附,得出最大吸附容量分别为(质量分数) 169.1×10^{-3} 、 120.5×10^{-3} 和 108.8×10^{-3} .

(5) 凹凸棒石

凹凸棒石又名坡缕石,其理想结构式为 $[\text{Mg}_5][\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,是一种链层状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,基础结构单元是2:1层型,即两层硅氧四面体夹一层镁(铝、铁等)氧八面体组成单元层.这种独特的层链状晶体结构和十分细小的棒状、纤维状晶体形态,使其具有较高的比表面积,有一定的吸附性能.由于其本身的特殊结构,凹凸棒石已在建材、采矿、化肥、食品、农药、印染、环保等领域得到广泛应用,被誉为“千种用土、万土之王”^[18].我国凹凸棒石黏土具有资源丰富、价格低廉的特点,因此凹凸棒石黏土越来越多地作为环境矿物材料用于各种废水的吸附处理.凹凸棒石存在着一定的矿物学局限性,因矿物中含有相当比例的共生杂质,削弱了整体的物化性能,从而使凹凸棒黏土的胶体性、吸附性等工业使用中受到很大的影响.为了提高凹凸棒石黏土的质量或满足工业上的需要,通常在使用前对其进行前处理及改性过程.对凹凸棒石黏土进行改性处理,可大大地提高其吸附性能,改性方法有酸处理、碱处理和热处理^[19].

两种或多种黏土矿物材料复合,使其性能互补或形成新的环境保护材料,如陈天虎等^[20]的研究表明,当蒙脱石、凹凸棒石两种分散的悬浮液混合时,两种矿物颗粒存在相互作用,表现为棒状的凹凸棒石颗粒夹持在剥离的蒙脱石晶片中间,形成35~40 nm的中孔孔

道,从而具有较大的比表面积和良好的吸附性能. 此种材料在催化剂制备、吸附脱色、废水废气处理等方面具有极大的潜在应用价值. 同时还表明,凹凸棒石能够成为蒙脱石黏土的改性剂.

国内外不少的研究者对凹凸棒土作为天然廉价吸附剂在环境保护中的应用进行了有益的探索. 凹凸棒土吸附剂应用研究范围已经涉及到室内空气和工业废气净化、印染、皮革、电镀、钢铁等行业废水治理、生活污水、污染废水、综合废水的治理. 在环境污染治理中的应用已经取得一定实效和进展. 通过借鉴国外先进水平和理念,对比国内现状,可以看出凹凸棒石黏土的开发应用应该跳出单纯的以开发就开发的传统思路,要从保护资源和环境、提高资源利用率、技术和产品创新入手,提高我国非金属矿工业整体开发水平,瞄准国际先进水平,认真制定发展思路和开发战略,实现资金-技术-市场的完美结合,把我国凹凸棒石黏土生产、开发提升到一个新的高度和水平.

2 结语

面对新形势、新挑战和新发展机会,今后非金属矿工业在环保领域的研究重点是:(1)强化对非金属矿环境矿物学和非金属矿环保材料学的深刻认识,对已开发利用的非金属矿物的环保属性作进一步研究,发展非金属矿用于环境污染治理与环境修复的新技术,以指导非金属矿环保材料的开发与应用;(2)非金属矿品种很多,但成熟地应用于环保的还不多,应不断地开发新矿种和新的非金属矿环保产品;(3)综合利用不同非金属矿物的特性,研究多种非金属矿物复合物及其改性产物在环境保护中的应用. 目前有关环境矿物材料的研究成果多数仍处于实验室研究阶段,有待于进一步深化.

参考文献:

- [1]李思悦. 非金属矿物材料在环境保护中的应用[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(6): 46—48.
- [2]Shand M. Minerals clean up in water treatment [J]. Industrial Minerals, 2004(12).
- [3]戴瑞,郑水林,贾建丽,等. 非金属矿物环境材料的研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009(6): 3—9.
- [4]刘海珍,任俊杰,付晓. 几种非金属矿物的环境特性及在水处理中的应用[J]. 科技情报开发与经济, 2009, 19(12): 150—152.
- [5]陈方明,陆琦. 非金属矿物材料在废水处理中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2004(1): 18—21.
- [6]鞠建英,申东铤. 膨润土在工程中的开发与应用[M]. 北京:中国建材工业出版社, 2003.
- [7]Pal O R, Vanjara A K. Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 24(11): 107—112.
- [8]胡巧开. 改性膨润土对黄磷废水的深度处理[J]. 中国矿业, 2005, 14(5): 66—69.
- [9]何积秀,吴弓岁,李华. 天然沸石在水处理净化中的应用研究进展[J]. 科技情报开发与经济, 2006, 16(1): 149—150.
- [10]王万军,邵聚红,赵彦巧. 天然沸石在环境污染治理中的研究现状和发展趋势[J]. 资源环境与工程, 2007, 21(2): 187—192.
- [11]孔宪清. 天然沸石在处理高氟水中的应用研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(2): 37—39.
- [12]徐传云,李晓春,等. 天然丝光沸石脱除生活污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 研究[J]. 非金属矿, 2004, 27(6): 47—49.
- [13]陈月芳,汪翠萍,宋存义,等. 生物沸石脱氨氮的应用研究进展[J]. 华北电力技术, 2006, 1(4): 17—19.
- [14]刘自莲,李鹏,施永生,等. 硅藻土改性及其在废水处理中的应用研究现状[J]. 工业用水与废水, 2010, 41(4): 5—8.
- [15]蒋小红,喻文熙,曹达文,等. 改性硅藻土处理城市污水技术的可行性研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 76—78.
- [16]Kara M, Yuzer H, Sabab E, et al. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite [J]. Water Research, 2003(37): 224—232.
- [17]Ozdemir O, Armagan B, Turan M, et al. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals [J]. Dyes and Pigments, 2004(52): 49—60.
- [18]胡涛,钱运华,金叶铃,等. 凹凸棒土的应用研究[J]. 中国矿业, 2005, 10(10): 73—76.
- [19]赵娣芳,周杰,刘宁. 凹凸棒石改性机理研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2005(3): 67—69.
- [20]陈天虎,徐惠芳,等. 蒙脱石和凹凸棒石纳米复合材料制备、表征和潜在应用[J]. 硅酸盐通报, 2004(1): 40—43.